

12 **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

21 Anmeldenummer: **89201961.3**

51 Int. Cl.4: **C01G 3/02 , A01N 59/20**

22 Anmeldetag: **25.07.89**

30 Priorität: **26.08.88 DE 3828935**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
28.02.90 Patentblatt 90/09

84 Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE ES FR GB GR IT LI LU NL SE

71 Anmelder: **NORDDEUTSCHE AFFINERIE AG**
Alsterterrasse 2
D-2000 Hamburg 36(DE)

72 Erfinder: **Hugk, Klaus Peter**
Warlimontweg 12
D-2000 Hamburg 26(DE)
Erfinder: **Mrusek, Gerd**
In de Huuk 10
D-2150 Buxtehude(DE)
Erfinder: **Stelter, Michael, Dr.**
Handweg 65
D-2100 Hamburg 90(DE)
Erfinder: **Winkler, Hermann, Dr.**
Spiékeroogstrasse 19
D-4350 Recklinghausen(DE)

74 Vertreter: **Rieger, Harald, Dr.**
Reuterweg 14
D-6000 Frankfurt am Main(DE)

54 **Verfahren zur Herstellung von gelbem Kupferoxydul.**

57 Bei einem Verfahren zur Herstellung von Kupferoxydul durch Einwirken einer wäßrigen mineralsauren Lösung und von sauerstoffhaltigem Gas auf kleinstückiges metallisches Kupfer unter ständigem Rühren wird zwecks Gewinnung von feinteiligem gelbem Kupferoxydul (Cu_2O) einer Korngröße von 0,05 bis 0,4 μm eine Temperatur von 10 bis 40 °C während der Laugung eingestellt. Neben der Mineralsäure kann zusätzlich eine organische Säure aus der Gruppe Ameisensäure, Essigsäure, Ascorbinsäure, vorzugsweise Ascorbinsäure, eingesetzt werden.

EP 0 355 885 A2

Verfahren zur Herstellung von gelbem Kupferoxydul

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Gewinnung von gelbem, sehr feinkörnigem Kupferoxydul gemäß Oberbegriff von Patentanspruch 1.

Aus US-PS 1 963 105 ist ein Verfahren zur Herstellung von Kupferoxydul bekannt, wobei in Wasser suspendiertes metallisches Kupfer der Einwirkung von sauerstoffhaltigem Gas unter Rühren und bei Temperaturen zwischen 50 und 100 °C unterzogen wird. Die Reaktion wird durch Zusatz von Alkali- oder Erdalkalihalogeniden begünstigt. Das Produkt wird für Schiffsfarbanstriche verwendet.

Gemäß dem aus GB-PS 772 846 bekannten Verfahren zur Herstellung von Kupferoxydul wirkt ein sauerstoffhaltiges Gas unter stetem Rühren auf das in mineralisaurem Wasser suspendierte kleinstückige metallische Kupfer bei Temperaturen nicht unter 90 °C ein, wobei ein Druck von 0 bis 6 atü aufrechterhalten wird.

Die vorbekannten Verfahren führen praktisch immer zu rotem Kupferoxydul, wenngleich sich durch Zusatz von Hilfsstoffen und Änderung von Druck und Temperatur in gewissen Grenzen Änderungen in Farbe und Teilchengröße von 1 bis 3 µm erzielen lassen sollen.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein besonders feinteiliges Kupferoxydul bereitzustellen, das von heller, gelber Farbe ist und das als Pflanzenschutzmittel eingesetzt werden kann.

Die Erfindung löst die Aufgabe ausgehend von einem Verfahren zur Herstellung von Kupferoxydul durch Einwirken einer wäßrigen mineralisauren Lösung und von sauerstoffhaltigem Gas auf kleinstückiges metallisches Kupfer unter ständigem Rühren. Ein Verfahren der genannten Art wird gemäß der Erfindung in der Weise ausgestaltet, daß zur Gewinnung von feinteiligem gelbem Kupferoxydul (Cu₂O) eine Temperatur von 10 bis 40, vorzugsweise 15 bis 35 °C eingestellt wird.

Mit dem Verfahren der Erfindung wird ein extrem feines Kupferoxydul einer Teilchengröße von 0,05 bis 0,4 µm erzielt. Das Produkt ist von hellgelber Farbe und besitzt eine hohe Schwebefähigkeit von mindestens 98 % (Schwebefähigkeit gemäß CIPAC-Handbuch, MT 15.1).

Zur Durchführung des Verfahrens der Erfindung einer drucklosen Rührlaugung wird in einem offenen, kühlbaren Rührreaktor, ausgestattet mit Bodenräumer und Begasungsrührer, Wasser vorgelegt. Unter Rühren wird stückiges metallisches Kupfer in Form von Drahtabschnitten oder Nuggets (Schüttdichte 2 bis 6 kg/l Cu) bis zu einem Durchmesser von 5 mm in einer Menge von 200 bis 500 g/l Suspension in den Rührbehälter eingegeben und ca. 0,50 g Mineralsäure pro 1 Suspension

zugesetzt. Die Reihenfolge ist jedoch nicht zwingend. Unter Rühren, zweckmäßig mit einem gut suspendierenden Rührer oder Begasungsrührer, wird bei einer Umfangsgeschwindigkeit von 5 bis 15 m/sec. ein sauerstoffhaltiges Gas oder Sauerstoff in die Suspension eingeblasen. Die Temperatur wird vorzugsweise im Bereich von 15 bis 30 °C gehalten.

Als Mineralsäuren werden zweckmäßig Chlorwasserstoff- oder Bromwasserstoffsäure eingesetzt. Es kann neben den Halogenwasserstoffsäuren auch Schwefelsäure verwendet werden. Um eine Mitfällung von basischem Kupfersulfat jedoch auszuschließen ist es zweckmäßig, eine organische Säure aus der Gruppe Ascorbinsäure, Ameisensäure und Essigsäure mitzuverwenden. Vorzugsweise wird Ascorbinsäure mitverwendet.

Die Kornfeinheit des gelben Kupferoxyduls des erfindungsgemäßen Verfahrens kann zusätzlich noch durch eine Erhöhung der Rührgeschwindigkeit oder einen Zusatz kolloider Stoffe in Richtung der Ausbildung sehr feiner Teilchen beeinflusst werden. Im allgemeinen beträgt die Laugungsgeschwindigkeit ca. 5 bis 10 g/l x h. Das Verfahren der Erfindung kann ansatzweise, wie auch kontinuierlich durchgeführt werden. Bei der ansatzweisen Ausführungsform des Verfahrens der Erfindung ist darauf zu achten, daß nach beendeter Laugung das gebildete gelbe Kupferoxydul sofort abfiltriert wird, da ein längeres Stehen der Cu₂O-Suspension zur Vergrößerung des Kornspektrums um 0,5 bis 1 µm und damit zu einer Farbänderung bzw. Farbvertiefung des Cu₂O führt.

Aufgrund der Feinheit und hohen Schwebefähigkeit des erfindungsgemäß hergestellten gelben Kupferoxyduls eignet sich dieses in ganz besonderer Weise als Wirkstoff in Pflanzenschutzmitteln. Beispielsweise haben derartige Mittel unter Verwendung des gelben Kupferoxyduls eine Zusammensetzung von ca. 56 Gew.-% Cu₂O, 42 Gew.-% Kreide, 2 Gew.-% Zellpech.

Demgemäß betrifft die Erfindung des weiteren die Verwendung von gelbem Kupferoxydul einer Kornfeinheit von 0,05 bis 0,4 µm und einer Schwebefähigkeit von mindestens 98 % (nach CIPAC) als aktiver Wirkstoff in Pflanzenschutzmitteln.

Die Erfindung weist Vorteile auf. Mit dem Verfahren der Erfindung gelingt es in ebenso einfacher wie wirtschaftlicher Weise in einer Rührlaugung bei Raumtemperatur ausgehend von metallischen Kupferstücken oder Kupferdrahtstücken, gelbes Kupferoxydul mit einer Kornfeinheit unter 0,5 µm herzustellen. Das erfindungsgemäß hergestellte gelbe Kupferoxydul hat aufgrund seiner Feinheit eine hohe Schwebefähigkeit von mehr als 98 %. Das

gelbe Kupferoxydul eignet sich insbesondere als aktiver Wirkstoff in Pflanzenschutzmitteln.

Die Erfindung wird anhand der nachstehenden Beispiele näher und beispielhaft erläutert.

Beispiel 1

In einen offenen Rührreaktor von 15 m³ Inhalt, ausgestattet mit Bodenräumer, Kühleinrichtung und Begasungsrührer, wurden 10 m³ Wasser eingefüllt und hierin 2,77 t Kupferdrahtabschnitte (Schüttgewicht 4 kg/l, Durchmesser 2 bis 5 mm, Länge 2 bis 10 mm) unter Rühren suspendiert. Der Suspension wurden sodann Salzsäure und Schwefelsäure zugesetzt, so daß die Suspension 0,25 g/l HCl und 0,5 g/l H₂SO₄ enthielt. Unter intensivem Rühren (72 Upm) wurde in die Suspension Sauerstoff eingeleitet (2 bis 5 l O₂/h x 1 Suspension). Während der Laugung wurde eine Temperatur von 30 °C aufrecht erhalten. Nach 6 Stunden war die Laugungsreaktion beendet. Die Lösungsgeschwindigkeit betrug 7,1 g Cu₂O/l x h. Mit einem Tauchrohr, das am unteren Ende durch ein feinmaschiges Sieb verschlossen ist, wurde die Kupferoxydulsuspension abgesaugt und auf einer Kammerfilterpresse abfiltriert. Das Reaktionsprodukt bestand aus gelbem Kupferoxydul mit mehr als 95 % Cu₂O einer Kornfeinheit von 0,1 bis 0,3 µm und einer Schwebefähigkeit von 99 % (nach CIPAC-Handbuch, MT 15.1).

Beispiel 2

In einem offenen Rührkessel (15 m³), ausgestattet mit Bodenräumer, Kühlung sowie Begasungsvorrichtung, wurden 10 m³ Wasser eingebracht und hierin 2,8 t Kupferdrahtabschnitte (wie in Beispiel 1) suspendiert. Es wurden 16,3 l 30%ige Salzsäure sowie 55 kg Ascorbinsäure zugesetzt. Unter kräftigem Rühren (ca. 80 Upm) wurde die Suspension mit Sauerstoff begast (3,4 l O₂/h x 1 Suspension). Die Laugung wurde bei 30 °C durchgeführt, die Laugungsgeschwindigkeit betrug nach 6 Stunden 5,1 g Cu₂O/l x h, wobei ein sehr feines, gelbes Kupferoxydul mit einer Kornverteilung von 0,05 bis 0,1 µm erhalten wurde. Die Abtrennung des Kupferoxyduls von der restlichen Suspension erfolgte wie in Beispiel 1. Das Produkt hatte eine Schwebefähigkeit von besser als 99 % (nach CIPAC).

Ansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Kupferoxydul durch Einwirken einer wäßrigen mineralischen Lösung und von sauerstoffhaltigem Gas auf kleinstück-

kiges metallisches Kupfer unter ständigem Rühren, dadurch gekennzeichnet, daß zur Gewinnung von feinteiligem gelbem Kupferoxydul (Cu₂O) eine Temperatur von 10 bis 40, vorzugsweise 15 bis 35 °C eingestellt wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Mineralsäure Chlorwasserstoff- oder Bromwasserstoffsäure eingesetzt wird.

3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, daß zusätzlich eine organische Säure aus der Gruppe Ameisensäure, Essigsäure, Ascorbinsäure, vorzugsweise Ascorbinsäure, verwendet wird.

4. Verwendung von gelbem Kupferoxydul einer Kornfeinheit von 0,05 bis 0,4 µm und einer Schwebefähigkeit von mindestens 98 % (nach CIPAC) als aktiver Wirkstoff in Pflanzenschutzmitteln.